

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27590

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D	3/56	Z		
	3/58			
	3/60			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-160836

(22) 出願日 平成6年(1994)7月13日

(71) 出願人 591021028  
奥野製薬工業株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72) 発明者 西浜 幸男  
大阪府枚方市香里ヶ丘2-4-1-A15-3

(72) 発明者 吉川 修一  
大阪府大阪市鶴見区今津北2-6-38-604

(72) 発明者 近藤 佳代  
兵庫県西宮市甲東園2-11-20

(72) 発明者 伊藤 保裕  
滋賀県大津市坂本2-12-41

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 光沢銅-錫合金めっき浴

(57) 【要約】

【目的】 本発明の主な目的は、広い電流密度範囲において平滑で光沢の優れた銅-錫合金めっき皮膜を形成することのできる工業的に実用化し得る銅-錫合金めっき浴を提供することである。

【構成】 シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを必須成分として含有する水溶液に、可溶性酒石酸塩50～300g/l、ビスマス塩0.001～0.1g/l、アニオン性界面活性剤0.001～1.0g/l、含窒素化合物0.001～1.0g/l及び含硫黄化合物0.001～1.0g/lを配合してなる光沢銅-錫合金めっき浴。

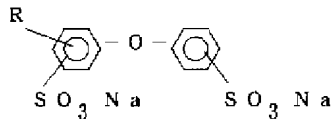
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを必須成分として含有する水溶液に、可溶性酒石酸塩50～300g/l、ビスマス塩0.001～0.1g/l、アニオン性界面活性剤0.001～1.0g/l、含窒素化合物0.001～1.0g/l及び含硫黄化合物0.001～1.0g/lを配合してなる光沢銅-錫合金めっき浴。

【請求項2】アニオン性界面活性剤が、脂肪族直鎖アルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、下記式

## 【化1】



で表わされるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の光沢銅-錫合金めっき浴。

【請求項3】含窒素化合物が、ポリエチレンジアミン類、アミノアルコール類、エチレンジアミン類、エチレンジアミン類の酢酸誘導体、及びエチレンジアミン類の酢酸誘導体の塩から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の光沢銅-錫合金めっき浴。

【請求項4】含硫黄化合物が、チオシアン酸塩類、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、これらのメルカプト化合物の塩、及びこれらのメルカプト化合物の誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の光沢銅-錫合金めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光沢銅-錫合金めっき浴に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】従来、銅-錫合金めっき浴としては、シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを主成分とする水溶液に各種の添加剤を配合しためっき浴が知られている。このような添加剤としては、酒石酸、クエン酸、サリチル酸等の有機酸又はその塩、エチレングリコール、フェノール、β-ナフトール、ハイドロキノン、8-ハイドロキノリン等のアルコール又はフェノール類、エチレントリアミン、ピリジン、キノリン、トリエタノールアミン等の含窒素化合物、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール等の界面活性剤、ベンゼンスルホン酸、p-ナフトールエンズルホン酸、2,7-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム等の芳香族スルホン酸又はその塩、2-メ

2

ルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の硫黄含有複素環状化合物、チオシアン酸塩等の硫黄含有化合物、銀、鉛、ビスマス、アンチモン、セレン、テルル等の金属化合物等が知られており、これらの添加剤は、通常、単独又は2種類を組み合わせられて用いられている。しかしながら、これらの添加剤を含有する従来の銅-錫合金めっき浴では、半光沢又は無光沢の合金めっき皮膜が形成されやすく、光沢めっき皮膜が形成される場合にも、その電流密度範囲が狭いために、工業的に実用化することは困難である。

【0003】近年、各種の添加剤を組み合わせで配合した銅-錫合金めっき浴が提案されており、例えば、添加剤の組み合わせとしては、チオシアン酸塩及び可溶性酒石酸塩の組み合わせ（特公昭59-4518号公報）、有機酸又は有機酸塩、アミン又はその誘導体、及び鉛、セレン、アンチモン、タリウム、銀等を金属分とする可溶性金属塩の組み合わせ（特公昭58-9839号公報）、チオシアン酸塩とポリエチレンジアミン又はその誘導体との組み合わせ（特開昭57-101687号公報）、チオシアン酸塩、ポリエチレンジアミン又はその誘導体、及びニッケル塩の組み合わせ（特公昭60-12435号公報）、チオシアン酸塩、ポリエチレンジアミン又はその誘導体、及び鉛塩の組み合わせ（特開昭58-55587号公報）、チオシアン酸塩とベタイン化合物との組み合わせ（特開昭58-91181号公報）、可溶性酒石酸塩、鉛塩及び可溶性チオシアン酸塩の組み合わせ（特公平4-13434号公報）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系非イオン界面活性剤、ベタイン系化合物及びポリアミン化合物の組み合わせ（特開昭57-60092号公報）等が知られている。

【0004】しかしながら、これらのめっき浴においても、やはり十分に広い電流密度範囲で光沢めっき皮膜を形成することはできず、光沢めっき皮膜が形成される電流密度範囲が狭いか、或いは、高電流密度では粗雑で光沢のない皮膜が析出し易い等の問題点があり、工業的な実用化は困難である。また、使用する添加剤の種類によっては、めっき浴に濁りが発生することがあり、例えば、チオシアン酸塩系添加剤を用いる浴においては、錫の沈澱物のために濁りが生じて濾過が必要になるために作業性に問題があり、また、非イオン系界面活性剤を用いる場合には、作業温度が非イオン系界面活性剤の曇点を上回ると、濁りが発生して非イオン系界面活性剤が浴から分離し、添加剤としての効果が期待できなくなるといった欠点がある。更に、ポリエチレンジアミン類、アミノアルコール類等の窒素含有化合物やチオシアン酸塩等の硫黄含有化合物を配合する場合には、光沢皮膜を形成するために添加剤を多量に配合する必要があるが、経済性が悪いという問題点もある。

【0005】本発明の主な目的は、広い電流密度範囲において平滑で光沢の優れた銅-錫合金めっき皮膜を形成

3

することのできる工業的に実用化し得る銅-錫合金めっき浴を提供することである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを主成分とする水溶液に、添加剤として、可溶性酒石酸塩、ビスマス塩、アニオン性界面活性剤、含窒素化合物及び含硫黄化合物という特定の成分を特定配合量の範囲で組み合わせて添加する場合に、広い電流密度範囲において平滑で光沢の優れた銅-錫合金めっき皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを必須成分として含有する水溶液に、可溶性酒石酸塩50～300g/l、ビスマス塩0.001～0.1g/l、アニオン性界面活性剤0.001～1.0g/l、含窒素化合物0.001～1.0g/l及び含硫黄化合物0.001～1.0g/lを配合してなる光沢銅-錫合金めっき浴を配合してなる光沢銅-錫合金めっき浴に係る。

【0008】本発明において、基本として用いるめっき浴は、シアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを必須成分として含有するものである。これらの成分の中で、錫酸アルカリとしては錫酸钠、錫酸カリウム等を用いることができ、特に、錫酸钠が好ましい。シアン化アルカリとしてはシアン化ナトリウム、シアン化カリウム等を用いることができ、特に、シアン化ナトリウムが好ましい。これらの成分を含有するめっき浴は、銅-錫合金めっき浴の基本浴として公知のものであり、各成分の種類、配合量等は、めっき作業が効率的に行われる範囲において、目的とする合金組成に応じて、適宜決めればよいが、下記の配合量の範囲とすることが好ましい。

#### 【0009】

シアン化第一銅 : 5～50g/l  
 錫酸钠 : 5～150g/l  
 シアン化ナトリウム（遊離のシアン化ナトリウムとして）

: 5～30g/l

本発明めっき浴は、上記したシアン化第一銅、錫酸アルカリ及びシアン化アルカリを必須成分として含有するめっき浴に、添加剤として、可溶性酒石酸塩、ビスマス塩、アニオン性界面活性剤、含窒素化合物及び含硫黄化合物を組み合わせて配合したものである。

【0010】本発明で使用し得る可溶性酒石酸塩としては、酒石酸钠、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウムカリウム等を例示でき、特に、酒石酸ナトリウムカリウムが好ましい。また、ビスマス塩としては、硝酸ビ

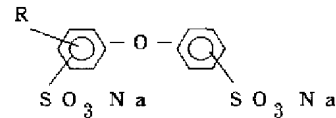
4

スマス、塩化ビスマス、クエン酸ビスマス等を例示できる。

【0011】アニオン性界面活性剤としては、上記基本浴に溶解するものであればいずれも用いることができるが、特に、脂肪族直鎖アルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、下記式

#### 【0012】

##### 【化2】



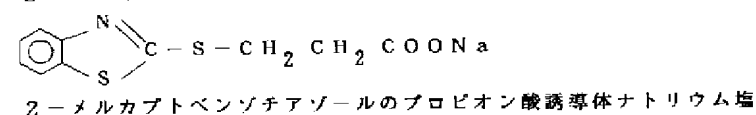
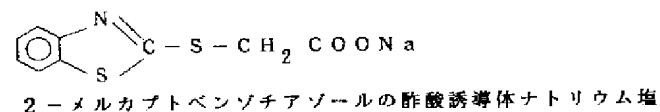
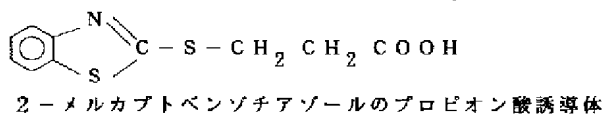
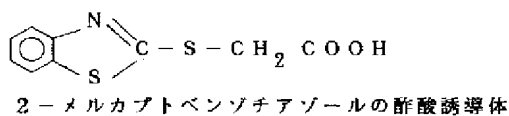
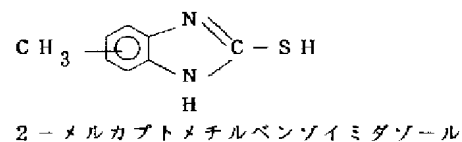
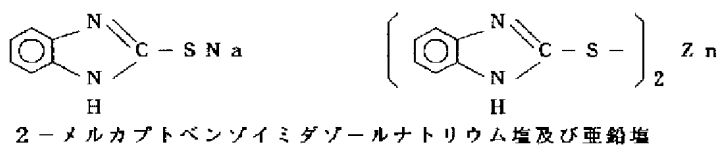
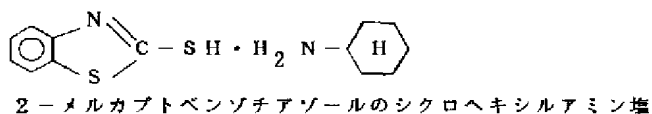
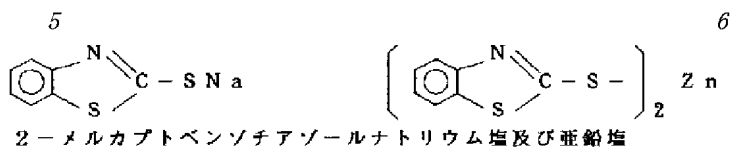
【0013】で表わされるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等が好ましく、これらの一種又は二種以上を用いることができる。

【0014】含窒素化合物としては、ポリエチレンジアミン類；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のエチレンジアミン類；エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸等のエチレンジアミン類の酢酸誘導体；これらの酢酸誘導体のナトリウム塩等のアルカリ塩等を用いることができ、これらを一種単独又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0015】硫黄含有複素環状化合物としては、上記基本浴に溶解するものであればいずれも使用可能であるが、特に、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム等のチオシアン酸塩類；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のメルカプト化合物；これらのメルカプト化合物のナトリウム塩、亜鉛塩等の金属塩、有機アミン塩等の塩類；これらのメルカプト化合物の各種誘導体を用いることが好ましく、これらの一種又は二種以上を用いることができる。これらのメルカプト化合物の誘導体としては、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸誘導体又はそのアルカリ金属塩、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド誘導体、ジスルフィド誘導体、アルキルスルホン酸誘導体又はそのアルカリ金属塩、これらのメルカプト化合物のアルキル置換体等を挙げることができる。上記メルカプト化合物の塩類及びメルカプト化合物の誘導体の具体例を以下に示す。

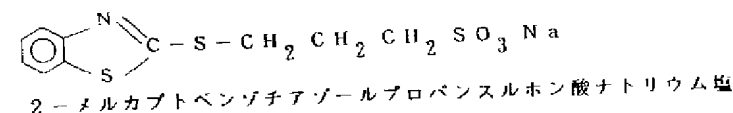
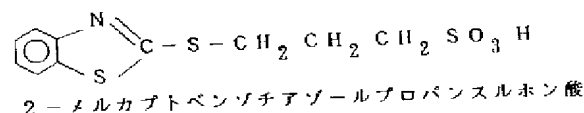
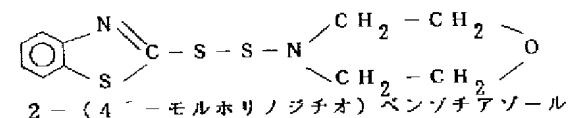
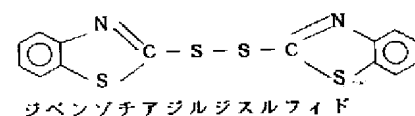
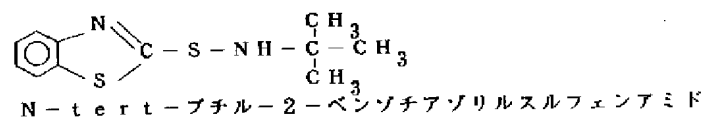
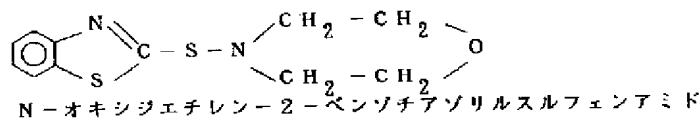
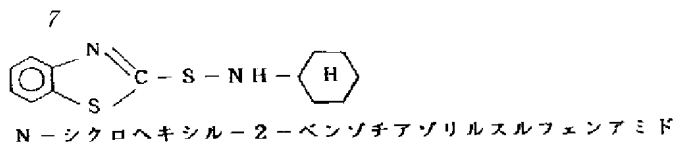
#### 【0016】

##### 【化3】



【0017】

【化4】



【0018】本発明のめっき浴では、上記した各添加剤成分の配合量は、下記の範囲とすることが必要であり、この様な特定の成分を特定の配合量で組み合わせて用いることによって、広い電流密度の範囲において、光沢があり平滑性に優れた銅-錫合金めっき皮膜を形成することが可能となる。

【0019】

可溶性酒石酸塩	50～300g/l
ビスマス塩	0.001～0.1g/l
アニオン性界面活性剤	0.001～1.0g/l
含窒素化合物	0.001～1.0g/l
含硫黄化合物	0.001～1.0g/l

各成分の配合量が上記範囲を下回る場合には、形成されるめっき皮膜の光沢が劣るものとなり、一方、上記範囲を上回るとクモリ等の光沢不良が発生しやすいので好ましくない。

【0020】本発明のめっき浴は、pH11～14の範囲とすることが適当であり、pH12～13の範囲とすることが好ましい。めっき浴のpH調整は、必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を添加することによって行なうことができ、好ましくは水酸化ナトリウムを用いる。

【0021】本発明の光沢銅-錫合金めっき浴は、めっき作業条件としては、電流密度0.5～20A/dm<sup>2</sup>程度、浴温30～70℃程度が適当であり、陽極としては、不溶性陽極を用いることが好ましい。本発明のめっき浴によれば、この様な広い電流密度範囲において、良好な光沢を有する銅-錫合金めっき皮膜を形成でき、従来と比べて高電流密度でめっき作業を行なうことが可能となり、作業効率が向上する。

【0022】本発明のめっき浴では、浴中の組成、特に、シアン化銅と錫酸アルカリの含有量を変動させることにより、析出物の合金比、色調等を変えることができる。即ち、シアン化銅の配合割合を増加させることによって、析出物の銅含有割合を増加させることができる。また、浴温を変化させることにより析出物の合金比、色調を変化させることも可能である。

【0023】

【発明の効果】本発明の光沢銅-錫合金めっき浴によれば、広い電流密度範囲において、光沢があり、平滑性に優れ、しかも均一電着性に優れた銅-錫合金めっき皮膜を形成できる。よって、本発明の光沢銅-錫合金めっき浴は、工業的な利用に適するものである。

50 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明をするが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

シアン化第一銅30g/l、錫酸ナトリウム100g/l、シアン化ナトリウム40g/l、酒石酸ナトリウムカリウム150g/l、硝酸ビスマス0.05g/l、アニオン性界面活性剤（アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム）（商標：サンデットBL、三洋化成工業（株）製）0.1g/l、トリエタノールアミン0.05g/l、及びチオシアン酸カリウム0.5g/lを含有するpH12.5のめっき浴中で、浴温55℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度20A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、全面光沢の析出皮膜が得られ、析出皮膜の組成は、銅が62%、錫が38%であった。

【0026】実施例2

シアン化第一銅15g/l、錫酸ナトリウム30g/l、シアン化ナトリウム50g/l、水酸化ナトリウム15g/l、酒石酸ナトリウムカリウム250g/l、硝酸ビスマス0.03g/l、アニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム）（商標：ノニポールS-40、三洋化成工業（株）製）0.05g/l、ペンタエチレンヘキサミン0.1g/l、及び2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩0.05g/lを含有するpH12.3のめっき浴中で、浴温45℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度10A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、全面光沢の析出皮膜が得られ、析出皮膜の組成は、銅が72%、錫が28%であった。

【0027】実施例3

シアン化第一銅30g/l、錫酸ナトリウム100g/l、シアン化ナトリウム50g/l、酒石酸ナトリウムカリウム200g/l、硝酸ビスマス0.02g/l、アニオン性界面活性剤（アルキル硫酸エステルナトリウム）（商標：サンデットONA、三洋化成工業（株）製）0.05g/l、ポリエチレンイミン（商標：エボ

ミンSP-200、日本触媒化学工業（株）製、分子量約10000、）0.1g/l、2-メルカプトベンゾチアゾール0.05g/l、及び2-メルカプトベンゾイミダゾール0.05g/lを含有するpH12.8のめっき浴中で、浴温50℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度0.5A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、全面光沢の析出皮膜が得られ、析出皮膜の組成は、銅が65%、錫が35%であった。

【0028】比較例1

シアン化第一銅15g/l、錫酸ナトリウム100g/l、シアン化ナトリウム30g/l、水酸化ナトリウム15g/l、ポリエチレンイミン0.05g/l、チオシアン酸カリウム20g/l、及び酢酸鉛0.01g/lを含有するめっき浴中で、浴温50℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度10A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、錫塩の沈澱が発生して浴に濁りが生じ、形成されためっき皮膜は半光沢の外観であった。

【0029】比較例2

シアン化第一銅15g/l、錫酸ナトリウム100g/l、シアン化ナトリウム30g/l、水酸化ナトリウム10g/l、酒石酸ナトリウムカリウム100g/l、及びチオシアン酸カリウム50g/lを含有するめっき浴中で、浴温60℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度5A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、得られためっき皮膜は、半光沢で条痕を有するものとなり、均一な外観とならなかった。

【0030】比較例3

シアン化第一銅20g/l、錫酸ナトリウム100g/l、シアン化ナトリウム45g/l、水酸化ナトリウム5g/l、酒石酸ナトリウムカリウム150g/l、酢酸鉛0.05g/l、及びチオシアン酸カリウム3g/lを含有するめっき浴中で、浴温60℃で、カーボン陽極を用いて陰極電流密度5A/dm<sup>2</sup>でめっきを行った。その結果、得られためっき皮膜は、半光沢で条痕を有するものとなり、均一な外観とならなかった。

【0031】